

Rec'd PCT/PTO 26 MAY 2005

日 本 国 特 許 庁

PCT/JP 03/15171

JAPAN PATENT OFFICE

27.11.03

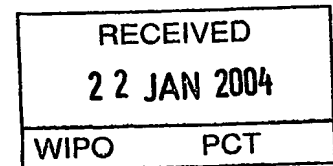
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 1 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 5 6 8 8 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 5 6 8 8 1]

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人 科学技術振興機構

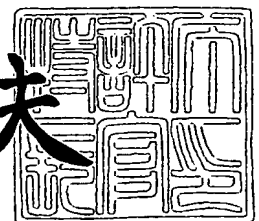


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 9 6 2 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 PB15-098KJ
【提出日】 平成15年10月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C12M 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 札幌市北区北23条西13丁目10-301
 【氏名】 田中 賢
【発明者】
 【住所又は居所】 札幌市厚別区厚別北1条1丁目9-1
 【氏名】 下村 政嗣
【発明者】
 【住所又は居所】 札幌市北区北11条西1丁目13-2 牧野ビル301号
 【氏名】 竹林 允史
【特許出願人】
 【識別番号】 503360115
 【氏名又は名称】 独立行政法人 科学技術振興機構
 【代表者】 沖村 憲樹
【代理人】
 【識別番号】 100116089
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森竹 義昭
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-344513
 【出願日】 平成14年11月27日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 148254
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0218235

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基材表面に微細突起が規則的に配列してなることを特徴とする、微細突起構造体。

【請求項 2】

前記基材及びその微細突起が、多孔質ハニカム構造体を前駆体とし、この前駆体を厚み方向に剥離することによって得られてなることを特徴とする、請求項 1 記載の微細突起構造体。

【請求項 3】

前記前駆体及びこの前駆体から得られてなる基材が、共に、多孔質ハニカム構造を有する薄膜状を呈していることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の微細突起構造体。

【請求項 4】

前記微細突起が、長さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、先端部分の長さ $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、間隔密度 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ に形成され、配列してなることを特徴とする、請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項記載の微細突起構造体。

【請求項 5】

前記基材及びその前駆体が、ポリマーからなり、必要に応じ変性材を含むことを特徴とする、請求項 2 又は 3 の微細突起構造体。

【請求項 6】

前記ポリマーが疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとによって構成されていることを特徴とする、請求項 5 記載の微細突起構造体。

【請求項 7】

前記疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとの組成割合が、疎水性あるいは生分解性ポリマーが $50 \sim 99\%$ 、残部両親媒性ポリマーであることを特徴とする、請求項 6 記載の微細突起構造体。

【請求項 8】

前記疎水性あるいは生分解性ポリマーとして、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、又はポリスチレンを使用する、請求項 6 又は 7 記載の微細突起構造体。

【請求項 9】

ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鑄型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二分し、これによって微細な突起が剥離面に規則的に配列してなるハニカム構造体を得ることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 記載の何れか 1 項記載の微細突起構造体。

【請求項 10】

該微細突起が垂直方向以外の任意方向に指向されてなる異方性微細突起に設定されている、請求項 1 乃至 9 記載の何れか 1 項記載の微細突起構造体。

【請求項 11】

該異方性微細突起が、微細突起の前駆体である多孔質ハニカム構造体を厚み方向に剥離して微細突起を生成する際、生成する微細突起が、厚み方向以外に任意の方向に指向するよう、横ずり応力がかけられて剥離処理されて得られることを特徴とする、請求項 10 記載の微細突起構造体。

【請求項 12】

ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鑄

型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二分し、これによって微細な突起が剥離面に規則的に配列してなるハニカム構造体を得ることを特徴とする、微細突起構造体の製造方法。

【請求項 13】

前記ポリマーが疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとから構成されたポリマーであり、必要に応じて変性材が配合されていることを特徴とする、請求項 12 記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 14】

前記疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーの組成割合が、疎水性あるいは生分解性ポリマーが 50～99%、残部両親媒性ポリマーに調製配合されていることを特徴とする、請求項 13 に記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 15】

前記疎水性あるいは生分解性ポリマーが、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、又はポリスチレンを基本骨格としたポリマーよりなることを特徴とした、請求項 13 又は 14 記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 16】

前記湿分を含んでいる雰囲気、相対湿度 50～95% に調製された雰囲気であることを特徴とする、請求項 12 記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 17】

前記雰囲気が、通常の大気であることを特徴とする、請求項 12 又は 16 に記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 18】

前記湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させる操作態様が、高湿度を含む雰囲気を蒸発面に向けて吹き付けることによって行なわれることを特徴とする、請求項 12 記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 19】

剥離操作が粘着テープによって行われることを特徴とする、請求項 12 記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 20】

剥離操作がポリマーの溶解によって行われることを特徴とする、請求項 12 記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 21】

剥離操作が超音波照射によって行われることを特徴とする、請求項 12 記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 22】

微細突起が、長さ 0.1～50 μm 、先端部分の長さ 0.01～20 μm 、間隔密度 0.1～100 μm に形成され、配列されたことを特徴とする、請求項 12 ないし 19 の何れか 1 項に記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 23】

該微細突起が垂直方向以外の任意方向に指向されてなる異方性微細突起に設定されている、請求項 12 乃至 22 記載の何れか 1 項記載の微細突起構造体の製造方法。

【請求項 24】

該異方性微細突起が、微細突起の前駆体である多孔質ハニカム構造体を厚み方向に剥離して微細突起を生成する際、生成する微細突起が、厚み方向以外に任意の方向に指向するよう、横ずり応力がかけられて剥離処理されて得られることを特徴とする、請求項 23 記載の微細突起構造体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】微細突起構造体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、極めて特異な表面状態を呈してなる微細突起構造体、すなわち、超微細な突起が基材表面に所定間隔で規則的に配列してなる多孔質薄膜構造体とその製造方法に関する。その表面形状の特異性から、微細突起のない、あるいは不規則な突起構造のものに比し、優れた作用効果が奏せられるものと期待され、これによって細胞培養工学、医用スカフォールド材料を始めとして、半導体、記録材料、スクリーン、セパレータ、イオン交換膜、電池隔膜材料、ディスプレイ、光学材料、導波管、音響機器材料等各種技術分野において応用、使用が期待される微細突起構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、生化学の分野を中心として、細胞工学、培養工学におけるスカフォールド材料として、表面に微細な孔等が規則的に形成され、配列してなる基材が、後述するように各種学術文献、技術報文等において相次ぎ提案、発表されている。

これら提案による各基材は、特異な表面構造を有していることから、医用分野は勿論のこと、これに限らず、各種技術分野への応用、適用が検討され、例えば半導体、低誘電率材料、電子ディスプレイ用散乱層、磁気記録材料、フォトニック結晶、細胞培養用基材など多様な用途への使用、応用も含めて検討され、有望な素材の一つとして注目されている。

しかしながら、このような微細な孔が規則的に配列した構造のものを、通常の微細加工技術によって作製しようとする、以下に記載するような点において問題があり、極めて困難であり、必ずしも現実的に適正な手段とは到底言えないものである。例えば、微細加工方法としては、リソグラフィーやレーザーによる加工方法が知られ、挙げられるが、これらの方法では、その加工できる材料に制限があることに加え、細密な微細加工を無数と言ってもいいほどに相当数、形成すること、それも規則的に形成する等の作業は極めて困難である。相当熟練した者による場合であっても、加工工程が多く、相当の時間を要するものであることは想像するに難くない。当然高コストを要するものである。

これに対して、いわゆる相分離法によってマイクロパターンを形成させる方法も知られているが、その得られた表面の状態は、再現性において問題があり、得られたものは不均質なパターンであり、特定の規則性を持ったものを得るマイクロパターン形成技術としては不十分なものであった。

何れにしても、これら従来のマイクロパターン化技術を使った表面加工は、非常に高度な技術が必要であり、大量生産が出来ないこと、高コストになること、などの点で多くの問題を抱えているものであった。

【0003】

これに対して、最近、ポリマーの希薄溶液を固体基板上にキャストすることで、比較的簡単に微細な規則的パターンが形成されることが各種文献に報告されている。これについては、本発明者等を含む研究グループにおいても提案しているところである（非特許文献1参照）。この方法は、高分子の希薄溶液をキャストし、溶媒を蒸発させることによって高分子ポリマーに微細構造のドット（突起）パターンを形成するものである。しかしながら、この提案による方法は、その突起の配列を制御可能に規則性を持ったマイクロドットとするまでには至っておらず、不十分なものであった。

【0004】

また、微細構造として、微細なハニカムパターンを有してなる多孔質膜を形成することも提案されている（非特許文献2、非特許文献3）。この方法は、自己凝集力の強い部分と柔軟性を発現する部分とを併せ持つ特殊なポリマーを利用し、これらのポリマーを疎水性有機溶液に溶解し、キャストすることによって該パターンを形成するものである。

【0005】

なお、この方法についても、本発明者等グループにおいて鋭意研究した結果、キャストするポリマーとして、特定のポリマーを選択することにより、特有なハニカム構造を持つてなる微細構造体を作製することに成功し、その成果については技術論文において発表、報告した（非特許文献4、非特許文献5）。

すなわち、該ポリマーの構成成分として、親水性のアクリルアミドポリマーを主鎖骨格とし、疎水性側鎖としてドデシル基と親水性側鎖としてラクトース基或いはカルボキシル基を併せ持つ両親媒性ポリマー、或いはヘパリンやデキストラン硫酸などのアニオン性多糖と4級の長鎖アルキルアンモニウム塩とのイオン性錯体を使用することによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜を生成しうることによって成功したものである。

【0006】

本発明者らにおいては、また、様々な生分解性ポリマーで作製してなる多孔質ハニカム構造膜が細胞培養基材として極めて有望な材料であることについても知見し、これに基づいて特許出願した（特許文献1参照）。

この特許出願で、本発明者らの提案した作製方法は、濃度調整した疎水性有機溶液のキャスト膜に高湿度の空気を吹き付ける、または高湿度下に置くだけで作製するという、極めて簡便で製造コストにおいて利点のある、優れた手法である。

その際、孔の鑄型になる水滴径を変化させることで、多孔質膜の孔径を0.1～100 μm の範囲で制御することが出来るものであり、極めて優れた提案であると言えることができる。

【0007】

【非特許文献1】Chemistry Letters, 821, 1996.

【非特許文献2】Science 283, 373, 1999

【非特許文献3】Nature 369, 387, 1994

【非特許文献4】Thin Solid films 327, 829, 1998

【非特許文献5】Molecular Cryst. Liq. Cryst. 322, 305, 1998

【特許文献1】特開2001-157574号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、以上述べた研究、提案を基礎として、これをさらに発展させ、さらに特異性のある新規な微細構造を呈した表面状態を有してなるもの、すなわち、単にハニカム構造を呈しているだけではなく、その表面に微細突起が形成されてなる構造のものを、極めて簡便な方法によって提供しようというものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

そのため、本発明者らにおいては鋭意研究した結果、如上の技術を前提として、さらに発展させた結果、これまでとは全く異なった表面特性を有してなる、すなわち微細突起が規則的に配列してなる構造のものを得ることに成功した。すなわち、ポリマーの疎水性有機溶媒溶液から出発し、ハニカム構造の多孔質薄膜を中間体として得、この中間体をその厚み方向に剥離操作によって二分することによって極めて特異な微細突起を有してなる構造体を作製することに成功した。本発明は、この成功とその間に得られた知見に基づいてなされたものであり、以下に記載する構成を講ずることによって達成される。

【0010】

- (1) 基材表面に微細突起が規則的に配列してなることを特徴とする、微細突起構造体。
- (2) 前記基材及びその微細突起が、多孔質ハニカム構造体を前駆体とし、この前駆体を厚み方向に剥離することによって得られてなることを特徴とする、前記(1)項記載の微細突起構造体。
- (3) 前記前駆体及びこの前駆体から得られてなる基材が、共に、多孔質ハニカム構造

を有する薄膜状を呈していることを特徴とする、前記(1)又は(2)項記載の微細突起構造体。

(4) 前記微細突起が、長さ0.1~50 μ m、先端部分の長さ0.01~20 μ m、間隔密度0.1~100 μ mに形成され、配列してなることを特徴とする、前記(1)ないし(3)の何れか1項に記載の微細突起構造体。

(5) 前記基材及びその前駆体が、ポリマーからなり、必要に応じ変性材を含むことを特徴とする、前記(2)又は(3)の何れか1項に記載の微細突起構造体。

(6) 前記ポリマーが疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとによって構成されていることを特徴とする、前記(5)項記載の微細突起構造体。

(7) 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとの組成割合が、疎水性あるいは生分解性ポリマーが50~99%、残部両親媒性ポリマーであることを特徴とする、前記(6)項記載の微細突起構造体。

(8) 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーとして、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、又はポリスチレンを使用する、前記(6)又は(7)項記載の微細突起構造体。

(9) ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鑄型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二分し、これによって微細な突起が剥離面に規則的に配列してなるハニカム構造体を得ることを特徴とする、前記(1)乃至(8)の何れか1項記載の微細突起構造体。

(10) 該微細突起が垂直方向以外の任意方向に指向されてなる異方性微細突起に設定されている、前記(1)乃至(9)の何れか1項記載の微細突起構造体。

(11) 該異方性微細突起が、微細突起の前駆体である多孔質ハニカム構造体を厚み方向に剥離して微細突起を生成する際、生成する微細突起が、厚み方向以外に任意の方向に指向するよう、横ずり応力がかけられて剥離処理されて得られることを特徴とする、前記(10)項記載の微細突起構造体。

【0011】

(12) ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鑄型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向に剥離することによって少なくとも二分し、これによって微細な突起が剥離面に規則的に配列してなるハニカム構造体を得ることを特徴とする、微細突起構造体の製造方法。

(13) 前記ポリマーが疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとから構成されたポリマーであり、必要に応じて変性材を配合されていることを特徴とする、前記(12)記載の微細突起構造体の製造方法。

(14) 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーの組成割合が、疎水性あるいは生分解性ポリマーが50~99%、残部両親媒性ポリマーに調製配合されていることを特徴とする、前記(13)項記載の微細突起構造体の製造方法。

(15) 前記疎水性あるいは生分解性ポリマーが、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、又はポリスチレンを基本骨格としたポリマーよりなることを特徴とした、前記(13)又は(14)項記載の微細突起構造体の製造方法。

(16) 前記湿分を含んでいる雰囲気が、相対湿度50~95%に調製された雰囲気であることを特徴とする、前記(12)項記載の微細突起構造体の製造方法。

(17) 前記雰囲気が、通常の大気であることを特徴とする、前記(12)又は(16)項記載の微細突起構造体の製造方法。

(18) 前記湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させる操作態様が、高湿度を含む雰囲気を蒸発面に向けて吹き付けることによって行なわれることを特徴とする、前記(12)記載の微細突起構造体の製造方法。

(19) 剥離操作が粘着テープによって行われることを特徴とする、前記(12)項記載の微細突起構造体の製造方法。

(20) 剥離操作がポリマーの溶解によって行われることを特徴とする、前記(12)項記載の微細突起構造体の製造方法。

(21) 剥離操作が超音波照射によって行われることを特徴とする、前記(12)項記載の微細突起構造体の製造方法。

(22) 微細突起が、長さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、先端部分の長さ $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、間隔密度 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ に形成され、配列されたことを特徴とする、前記(12)ないし(19)の何れか1項に記載の微細突起構造体の製造方法。

の微細突起構造体の製造方法。

(23) 該微細突起が垂直方向以外の任意方向に指向されてなる異方性微細突起に設定されている、前記(12)乃至(22)の何れか1項記載の微細突起構造体の製造方法。

(24) 該異方性微細突起が、微細突起の前駆体である多孔質ハニカム構造体を厚み方向に剥離して微細突起を生成する際、生成する微細突起が、厚み方向以外に任意の方向に指向するよう、横ずり応力がかけられて剥離処理されて得られることを特徴とする、前記(23)項記載の微細突起構造体の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、水蒸気を鋳型としてポリマーの希薄溶液を固体基板上にキャストすることでハニカム構造の微細な規則的パターンを有する薄膜を得、これを厚み方向に剥離することによって、薄膜剥離面に微細突起が規則的に配列、形成されてなる全く新しい新素材を提供するものであり、その表面特性は規則的微細突起構造を有している際だった特徴を有していることから、以下に列記する分野等において格別の作用効果が奏せられるものと期待される。すなわち、ケミカルバルブ、DNAチップ、プロテインチップ、細胞診断用チップ、細胞培養工学、医用スカフォルト材料、半導体、記録材料、セパレータ、イオン交換膜、電池隔膜材料、ディスプレイ、光導波路など光学材料、触媒担体、細胞培養基材、異方性個体電導性材料、マイクロ流路、等に使用され、物質の流れを一定方向に制御するバイオチップ表面、一定方向のみ空気や水の抵抗を小さくする低摩擦抵抗表面などに好適な表面を提供でき、格別の働きが奏せられるものと期待される。この様な効果は一端にすぎず、突起構造によって、気液接触反応あるいは液液接触反応各種反応操作に用いられて、接触効果が促進され、あるいは液体の蒸発、乾燥分離操作等に大いに寄与することが期待される。

【0013】

また、表面に形成されている穴とそれに連結した微細突起とにより、非突起側表面を流れる液体は、穴と微細突起を介して、外部空間に排出される等の現象によって、特有な流路に使用すること等が考えられる。すなわち、人工血管、人工腎臓、等の設計に使用される医用材料としての使用のほか、微細突起を制御することによって、突起を任意に動作せしめる等の作用によって、人工的纖毛運動を生じさせ、マイクロロボット、あるいはマイクロバイオロボット等の運動系材料等に使用すること等が考えられる。さらにまた、ろ過操作においては、上記構成により、液体の排出が有利に行われることから圧力損出の小さなろ過器の設計等に使用される。また、その形は自由になることから、様々な形態材料として使用され、多様な用途に使用される有力な新素材を提供するものである。今後、ナノ技術の進展によって活発となるマイクロ技術における新素材として応用、使用され、表面形状の特異性に起因した格別の働きが奏せられるものと期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の微細突起構造体は、多孔質ハニカム構造体を得る工程とこれを剥離する工程の

2段階工程によって作製されるものであることは前述したとおりであるが、これについて、この一連の操作を以下に要約して、記載する。

まず、疎水性有機溶媒に疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーを溶解させたものを調製し、これを基板上にキャストし、相対湿度が50%以上の大気の下で該有機溶媒を徐々に蒸発させ、あるいは、液面に向けて高湿度雰囲気ガスを吹き付けることによって溶媒を蒸発させ、その蒸発潜熱によって該キャスト液表面に湿分を凝縮し、微小水滴を結露させて、水滴が液表面又は液中に最密充填構造に分散された状態とし、次いでこの結露し、液表面又は液中に分散した微小水滴を蒸発させることにより、水滴を鋳型とする多孔質ハニカム構造体を得るものであり、次いでこの得られたハニカム構造体に、粘着テープを貼り付け、これを引っ張る等の剥離手段によって該ハニカム構造体を二分し、二分された剥離面にハニカム構造の破断によって形成された微細な突起が、規則的に配列した構造体を得るものである。

【0015】

さらに述べると、その前段の水滴を鋳型とする多孔質ハニカム構造体を得るプロセスにおいて、キャスト液表面に微小水滴を凝縮、結露させ、液表面又は液中に最密充填に分散させ、この水滴を蒸発することで、直径0.1~100 μ mの微細孔が最密充填した構造、すなわちハニカム構造を有してなる薄膜状構造体を得られるものである。なお、このプロセス自体は、すでに特定のポリマーに基づき、すでに提案され、特許出願されていることは前述したとおりであるが、本発明は、上記プロセスによって形成されたハニカム構造体(図1)は、微小水滴を鋳型としているため、1つの孔が6本の支柱で支えられた構造を有しており、その支柱は中心でくびれた構造を有していること(図2)に着目してなされたものである。すなわち、この多孔質ハニカム構造体を剥離することにより、その剥離による破断面に微細突起構造が極めて規則正しく配列形成されてなる状態、構造のものが得られることを見出したことによるものである。

すなわち、本発明は、前示前段のプロセスに、さらに後段のプロセスを結びつけることによってなされたものであり、その後段の剥離操作によってハニカム構造が破断し、これに基づいて所定の長さの微細突起が所定間隔に形成されてなる構造体を得られるものである。

なお、図1は、シャーレの中に生成させた状態の多孔質ハニカム構造体と、これを2段階にスケールアップした状態を示しており、図2は、これを電子顕微鏡(SEM)によってさらにスケールアップした像と、この構造体を3次元構造にて模式的に表した模式図を示すものである。

【0016】

ここに、本発明に用いる疎水性あるいは生分解性ポリマーとしては、ポリ乳酸、乳酸グリコール酸共重合体、ポリヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどの生分解性脂肪族ポリエステル、ポリブチレンカーボネート、ポリエチレンカーボネート等の脂肪族ポリカーボネート等、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリメチルヘキサデシルシロキサン、ポリビニルカルバゾール、ポリテトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートなどが有機溶媒への溶解性の観点から好ましい。

【0017】

本発明に用いる両親媒性ポリマーとしては、特に制限はないが、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールブロック共重合体、アクリルアミドポリマーを主鎖骨格とし、疎水性側鎖としてドデシル基と親水性側鎖としてラクトース基或いはカルボキシル基を併せ持つ両親媒性ポリマー、或いはヘパリンやデキストラン硫酸DNAやRNAなど核酸などのアニオン性高分子と長鎖アルキルアンモニウム塩とのイオンコンプレックス、ゼラチン、コラーゲン、アルブミン等の水溶性タンパク質を親水性基とした両親媒性ポリマー等を利用することが容易に入手可能なものとして挙げられ、好ましい。

【0018】

本発明の微細突起構造体のもととなる多孔質ハニカム構造体薄膜を作製するに当たって

は、ポリマー溶液上に微小な水滴粒子を形成させることが必須である事から、使用する有機溶媒としては非水溶性溶媒である事が必要である。また、使用する各ポリマーに対してこれを溶解するものでなければならない。更にまた、容易に蒸発し、且つ蒸発潜熱によって湿分を容易に凝縮させるものが望ましい。

これらの性質を備えている限り特に制限する必要はないが、簡単に手に入る毒性のないものが望ましいことは勿論である。具体的例示すると、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系有機溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルイソブチルケトン、などの非水溶性ケトン類、二硫化炭素などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても、又、これらの溶媒を組み合わせた混合溶媒として使用してもかまわない。

【0019】

これらの溶媒に溶解する疎水性あるいは生分解性ポリマーと両親媒性ポリマー両者併せてのポリマー濃度は、0.01から20wt%、より好ましくは0.1から10wt%の範囲である。ポリマー濃度が0.01wt%より低いと得られる薄膜の力学強度が不足し望ましくない。又、20wt%以上ではポリマー濃度が高くなりすぎ、十分なハニカム構造が得られない。又、疎水性または生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとの組成比は99:1から50:50(wt/wt)である。両親媒性ポリマー比が1以下では均一な多孔質構造が得られなく、又、該比が50以上では得られる多孔質薄膜の安定性、特に力学的な安定性にかける為、好ましくない。

【0020】

本発明においては該ポリマー有機溶媒溶液を基板上にキャストし多孔質薄膜を作製する。その場合、該基板としては、使用するポリマーを溶解した有機溶媒溶液に、相互に溶解、腐食、あるいは反応したりするものや、そして生成物に対して汚染等悪影響を与えるものは避け、化学的に安定な材料が望ましい。ガラス、金属、シリコンウェハー、等の無機材料、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂等の耐有機溶剤製に優れた高分子が挙げられる。以上挙げた基板は、何れも固体表面を基板としたものを例示したが、この基板としては固体表面には限らない。すなわち、水、流動パラフィン、液状ポリエーテル等の液体も使用することが出来る。これら液体の上に、出発ポリマー溶液を展開し、同様の操作で、すなわち、高湿度雰囲気の下で有機溶媒を蒸発し、水滴を鑄型とした多孔質ハニカム構造の薄膜を得、その後は、該膜を同様の剥離操作によって剥離し、微細突起を形成させることが出来る。むしろ基板として液体を使用することによって、その上に展開するポリマーの溶液は、その厚みが表面張力によってコントロールすることができ、薄い膜を作製する場合には好ましい。

何れの基板においても、該多孔質ハニカム構造体薄膜の特徴である自立性を生かすことで、該構造体を単独で容易に基板から取り出すことができる。

【0021】

本発明で、多孔質ハニカム構造が形成される機構は次のように考えられる。疎水性有機溶媒が蒸発するとき、潜熱を奪う為に、キャスト薄膜表面の温度が下がり、水分が凝縮し、微小な水の液滴がポリマー溶液表面に凝集、付着する。ポリマー溶液中の親水性部分の働きによって水と疎水性有機溶媒の間の表面張力が減少し、このため、水微粒子が凝集して1つの塊になろうとする際に、安定化される。溶媒が蒸発していくに伴い、ヘキサゴナルの形をした液滴が最密充填した形で並んでいき、最後に、水が蒸発し、ポリマーが規則正しくハニカム状に並んだ形として残る。従って、該薄膜を調製する環境としては相対湿度が50から95%の範囲にあることが望ましい。50%以下ではキャスト薄膜上への結露が不十分になり、又、95%以上では環境のコントロールが難しく好まない。

【0022】

本発明において、多孔質ハニカム構造体とは、すでに前示説明からでも明らかなように、上下2枚のフィルムが重ね合わさった2層構造(図2参照)を呈し、その間を規則的に細孔が配列し、各細孔は6本の支柱で支えられ、その支柱は中心でくびれてなる状態、構造を有してなるものである。このような複雑且つ規則的構造が生じた理由は、キャストし

た高分子溶液表面に、溶媒の蒸発潜熱によって空中の水分が結露し、六方細密充填した水滴が細密パッキングした結果、水滴以外の空間で高分子の析出が生じたためと考えられる。

【0023】

多孔質薄膜の孔径や膜厚は、キャストする液の濃度、溶媒の種類、液量、雰囲気あるいは吹き付ける空気の流量、温度、湿度を変化させることで、つまり、溶媒の蒸発スピード、あるいはこれに結露スピードの制御とを適宜組み合わせることによって、孔径の鑄型となる水滴の成長、溶媒の蒸発速度を制御し、これにより孔の径その他を制御することができる。このようにしてできる、微細突起構造体のもとになる多孔質薄膜の孔径と膜厚は0.1から100 μm である。

【0024】

膜に吹き付ける高湿度空気は、膜の表面に空気中の水分を結露させることができる湿度であればよく、温度によって20～100%の相対湿度であればよいし、空気に限らず窒素、アルゴンなどの比較的不活性なガスを用いてもよい。

膜に吹き付ける高湿度空気の流量は、膜の表面に空気中の水分を結露させることができ、キャストに用いた溶媒を蒸発させることができる流量であればよい。

高湿度空気を吹き付けるときの雰囲気温度は、キャストに用いた溶媒が蒸発することができる温度であればよい。

【0025】

多孔質薄膜表面を剥離させる方法としては、特に限定されず、例えば、粘着テープを薄膜の表面に張って剥離させる方法が典型的な手段として挙げられる。この粘着テープによる場合、基板側およびテープ側どちらにも、同様の微細突起構造を形成させることができるため、湾曲した基材にも微細突起構造体を形成させる方法を提供するものである。これ以外の剥離操作としては、超音波照射あるいはポリマーの溶解による剥離操作が挙げられる。なお、基板側に形成された微細構造突起体は容易に自己支持薄膜として剥がし取ることができる。

【0026】

多孔質ハニカム構造体薄膜は微細突起構造の前駆体となるため、微細突起構造体の間隔は、多孔質薄膜の孔径に依存し、約0.1～100 μm である。また、微細突起構造体の高さや先端の寸法は、多孔質薄膜の膜厚や剥離方法、材質に依存し、それぞれ、約0.1～100 μm 、0.01～20 μm である。

なお、本発明において微細突起構造とは、間隔、高さがほぼ一定の複数の突起が規則正しく配列している構造をいう。突起の断面に特に限定は無く、円形、楕円形、六角形、長方形、正方形等の形状でもよい。

【0027】

この微細突起を形成させたことで、微細突起のないもの、あるいは不規則なものに比し、表面の摩擦抵抗が低減し、撥水性が極めて向上する等際だった性状を呈していることは勿論、例えば、細胞の培養技術に供することにより、細胞の着床率を向上せしめ、それによる増殖・分化、等培養基材として優れた作用効果が奏せられることが期待される。勿論、その表面性状も含め、全体的に特異なミクロ構造を呈しており、従前には全くなかった新規な基材であり、その意義は極めて大きい。今後、種々の分野における材料設計において極めて大きなインパクトを与えるのみならず、優れた作用効果を奏するものと期待され、産業の発展におおいに寄与するものと確信する。

【実施例】

【0028】

次に本発明を、図面、実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、これらの実施例は、あくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明はこれによって限定されるものではない。

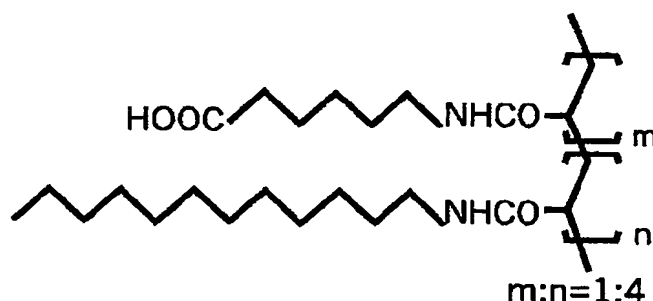
【0029】

実施例1；

平均分子量 20 万のポリスチレンと両親媒性ポリアクリルアミド（化合物 1Cap；正式名称：ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド）を重量比で 10：1 の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として 4 mg/l）を、直径 10 cm のガラスシャーレ上に 4 ml キャストし、相対湿度 70 % の高湿度空気を毎分 2 l の流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜（図 1、図 2）を作製した。次いで者レー内の得られた膜状試料片の表面に粘着テープを貼り付けた後、厚み方向に剥離することで微細突起構造体を作製した。電子顕微鏡（以下、SEM という）による斜め観察の結果、テープ側、ガラスシャーレ側共に規則性の極めて高い微細突起構造体を作製することができたことが明らかとなった（図 3）。

【0030】

【化1】



Cap の構造式

【0031】

実施例 2；

以下、1～9 の各種高分子、すなわち、1. ポリスチレン、2. ポリメチルメタクリレート、3. ポリカーボネート、4. ポリテトラヒドロフルフリルメタクリレート、5. ポリ（ ϵ -カプロラクトン）、6. ポリ乳酸、7. ポリ（グリコール酸-乳酸）共重合体（組成比 50：50）、8. ポリスルホン、9. ポリメチルヘキサデシルシロキサンと、これに両親媒性ポリアクリルアミド（化合物 1Cap：ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド）を重量比で 10：1 の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として 4 mg/l）を、直径 10 cm のガラスシャーレ上に 6 ml キャストし、相対湿度 70 % の高湿度空気を毎分 3 l の流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることにより超微細な細孔が規則的に配列してなる、ハニカムパターンを有する多孔質薄膜を作製した（図 4）。次いで実施例 1 同様、これを剥離した結果、各細孔周囲に規則的に配列し、細孔を支えている状態を呈している支柱部分が断裂し、これによって超微細突起が規則的に配列してなる微細突起構造体を作製された（図 5）。

【0032】

実施例 3；

平均分子量 20 万のポリテトラヒドロフルフリルメタクリレートと両親媒性ポリアクリルアミドを重量比で 10：1 の割合で混合したクロロホルム溶液（ポリマー濃度として 4 mg/l）を、直径 10 cm のシャーレ上にキャストする量を 2.5、5、7.5、10 ml と変え、相対湿度 70 % の高湿度空気を毎分 2 l の流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜を作製した。次いで粘着テープを膜表面に貼り付けた後、厚み方向に剥離することで微細突起構造体を作製した。これを SEM 観察した結果、溶媒のキャスト量によって突起の間隔が異なる微細突起構造体を作製することが確認された（図 6）。

【0033】

実施例 4；

ポリスチレンと両親媒性ポリアクリルアミド（化合物 1Cap：ドデシルアクリルアミド

ド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド)を重量比で(a)10:1、(b)10:2、(c)10:2.5(d)10:3の割合でそれぞれ混合したクロロホルム溶液(ポリマー濃度として4mg/l)を、直径10cmのガラスシャーレ上に8mlキャストし、相対湿度70%の高湿度空気を毎分3lの流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによりハニカムパターンを有する多孔質薄膜を作製した。これらの多孔質薄膜を、1-プロパノールに10分浸漬して溶解した後、エタノールで洗浄した。乾燥後、SEMで観察を行った(図7)。その結果、各試料片は何れも剥離し、剥離面に微細突起ないし微細突起模様が規則的に配列した構造体を得られることが明らかとなった。比較のため、テープ剥離したものを側方に示した。これによりポリマー溶解法も、剥離手段として有効な方法であることが明らかとなった。

【0034】

実施例5;

ポリスチレンと両親媒性ポリアクリルアミド(化合物1Cap:ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド)を重量比で10:1の割合で混合したクロロホルム溶液(ポリマー濃度として4mg/l)を、直径10cmのガラスシャーレ上に5mlキャストし、相対湿度70%の高湿度空気を毎分3lの流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによりハニカムパターンを有する多孔質薄膜を作製した。この作製した多孔質薄膜に超音波照射(20KHz、15W)を5分間行った。その結果、水滴を鑄型として形成されたハニカム構造体が、その支柱部分で切断され、微細突起が飛び出した構造のものが得られたことが確認され、剥離手段として有効であることがSEM観察で確認された(図8)。

【0035】

実施例6

平均分子量2.9万のポリカーボネートと両親媒性ポリアクリルアミド(化合物1Cap;正式名称:ドデシルアクリルアミド- ω -カルボキシヘキシルアクリルアミド)を重量比で10:1の割合で混合したクロロホルム溶液(ポリマー濃度として4mg/l)を、直径10cmのガラスシャーレ上に8mlキャストし、相対湿度70%の高湿度空気を毎分2lの流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜[図9(a)]を作製した。次いで粘着テープを膜表面に貼り付けた後、横ずり応力をかけて剥離することで異方性を有する微細突起構造体を作製した[図9(b)、(c)]。SEMによる斜め観察の結果、テープ側、ガラスシャーレ側共に規則性の極めて高い異方性を有する微細突起構造体を作製できることが分かった。

【0036】

実施例7;

平均分子量100万のポリスチレンと両親媒性ポリアクリルアミドを重量比で10:1の割合で混合したクロロホルム溶液(ポリマー濃度として4mg/l)を、直径10cmのガラスシャーレ上に6mlキャストし、相対湿度70%の高湿度空気を毎分3lの流量で吹き付け、クロロホルム溶媒を蒸発させることによって、ハニカムパターン構造を有する多孔質薄膜[図10(a)]を作製した。次いで粘着テープを膜表面に貼り付けた後、横ずり応力をかけて剥離することで異方性を有する微細突起構造体を作製した[図10(b)、(c)]。これをSEMにより、斜方向から観察した結果、テープ側、ガラスシャーレ側共に規則性の極めて高い異方性を有する微細突起構造体を作製できることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明は、水蒸気を鑄型としてポリマーの希薄溶液を固体基板上にキャストすることでハニカム構造の微細な規則的なパターンを有する薄膜を得、これを厚み方向に剥離するという特有な構成を講じたことによって、薄膜剥離面に微細突起が規則的に配列、形成された全く新しい新素材を提供するものであり、その表面の規則的に配列した微細突起の存在によって、今後各種分野において大いに利用されることが期待される。本発明の微細突起構造

体の利用可能性を列举すると、ケミカルバルブ、DNAチップ、プロテインチップ、細胞診断用チップ、細胞培養工学、医用スカフォールド材料、半導体、記録材料、セパレータ、イオン交換膜、電池隔膜材料、ディスプレイ、光導波路など光学材料、触媒担体、細胞培養基材、異方性個体電導性材料、マイクロ流路、等が挙げられる。特に、微細突起の存在によって、物質の流れを一定方向に制御するバイオチップ表面、一定方向のみ空気や水の抵抗を小さくする低摩擦抵抗表面などに好適な表面を提供でき、このような態様は、微細突起に異方性を付与したことによってその作用効果に一層の顕著性を増し、各種分野において大いに利用され、産業の発展に寄与するものものと期待される。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】実施例1に記載のシャーレ上に得られた多孔質ハニカム構造体（膜）とその表面をSEM観察した像。

【図2】実施例1に記載の多孔質ハニカム構造体のSEM像（上）とその3次元構造を示すSEM像（下）。

【図3】剥離後の得られた実施例1の微細突起構造体の斜め方向から観察したSEM観察像。

【図4】実施例2に記載された各種ポリマーより作製された多孔質ハニカム構造体のSEM像

【図5】実施例2の多孔質ハニカム構造体から得られた微細突起構造体SEM像。

【図6】実施例3の微細突起構造体SEM像。

【図7】実施例4のポリマー溶解法によって得られた微細突起構造体のSEM像。

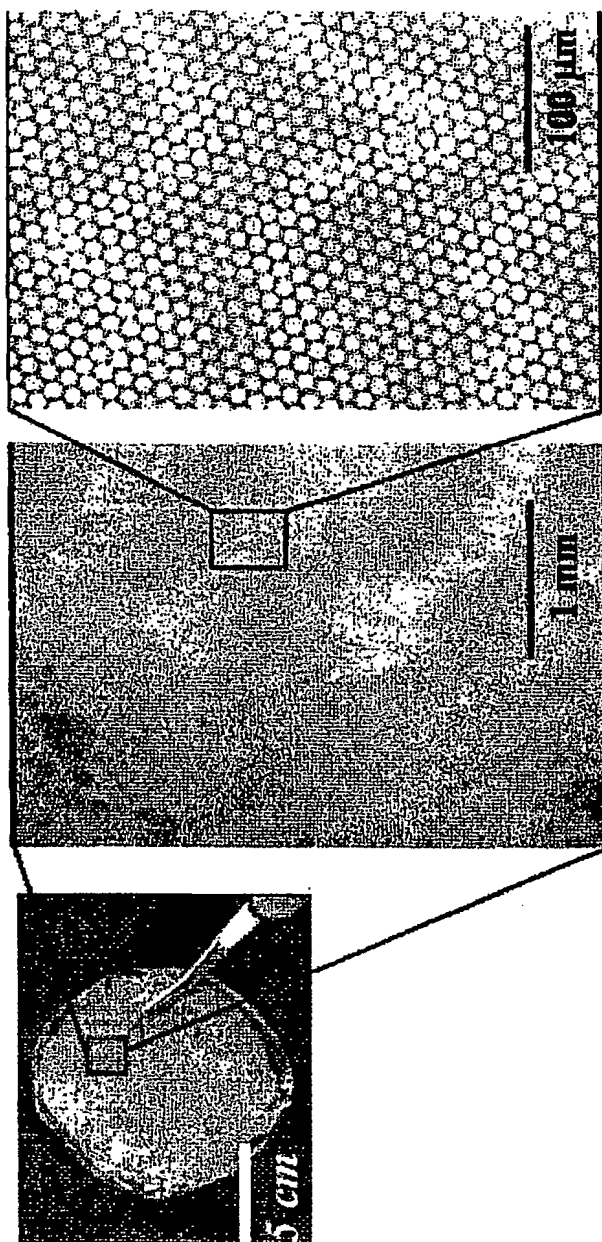
【図8】実施例5の超音波照射法によって得られた微細突起構造体のSEM像。

【図9】実施例6の異方性微細突起構造体SEM像。

【図10】実施例7の異方性微細突起構造体SEM像。

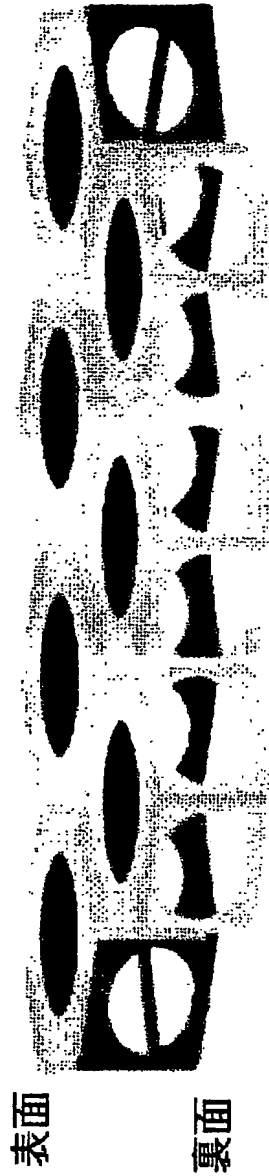
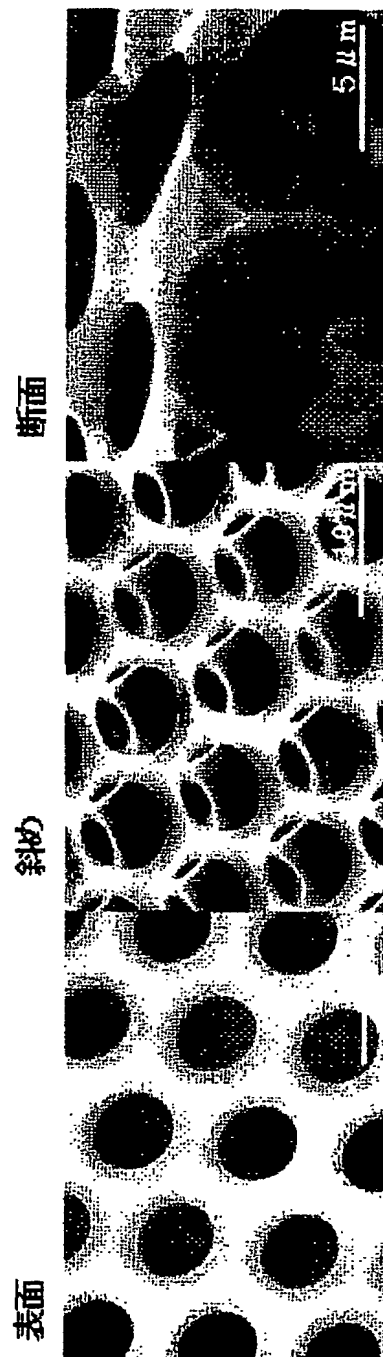
【書類名】 図面

【図 1】



BEST AVAILABLE COPY

【図 2】

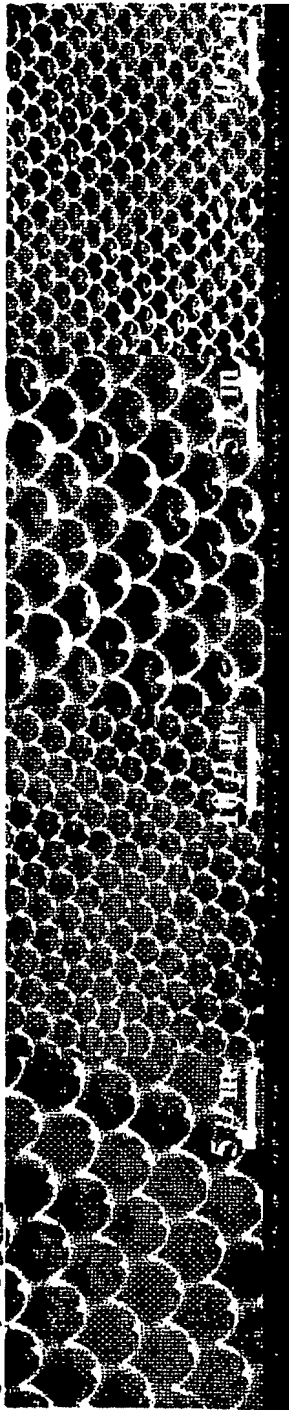


BEST AVAILABLE COPY

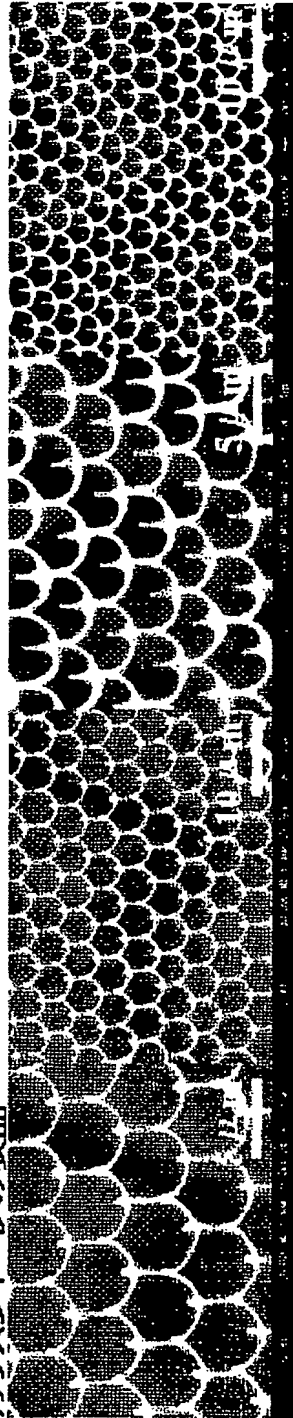
【図 3】

微細突起構造体

テープの表面

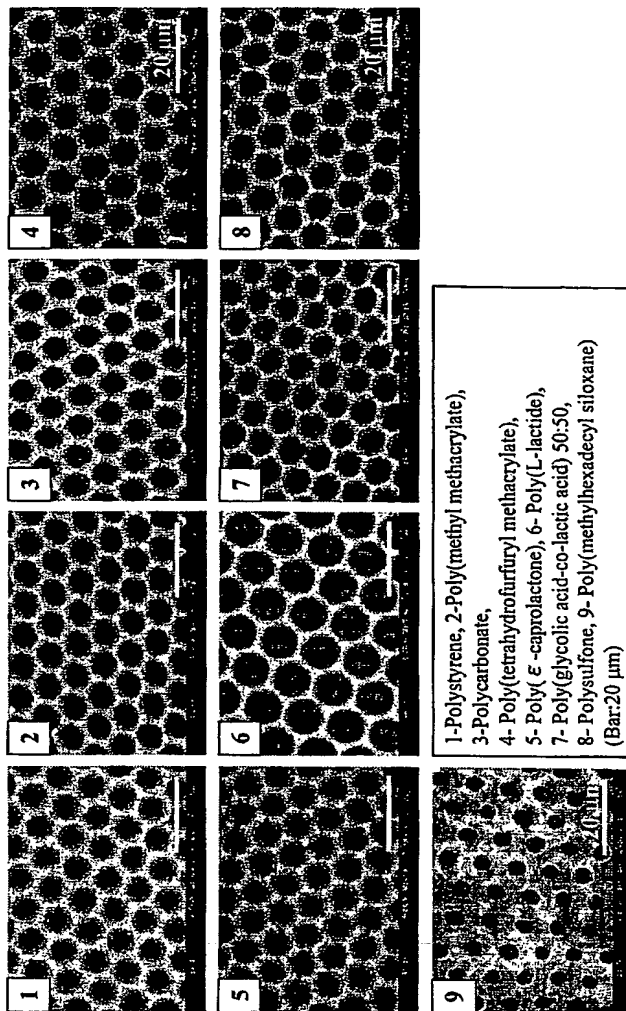


ガラスシャーレの表面



BEST AVAILABLE COPY

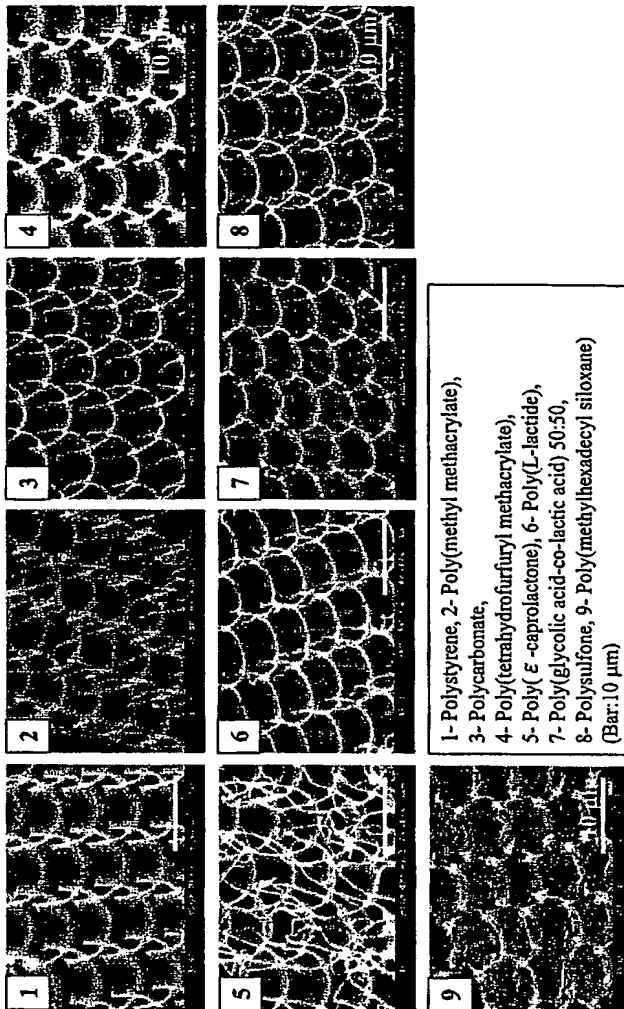
【図 4】



各種高分子で作製したハニカムフィルム

BEST AVAILABLE COPY

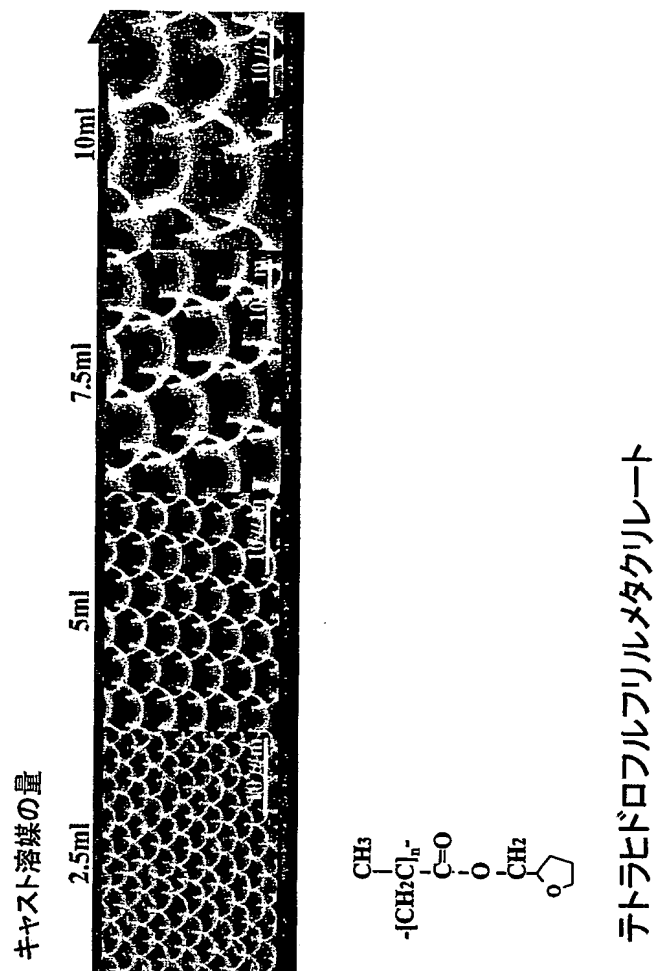
【図 5】



各種高分子のハニカムフィルムをテープによる剥離により作製した微細突起構造

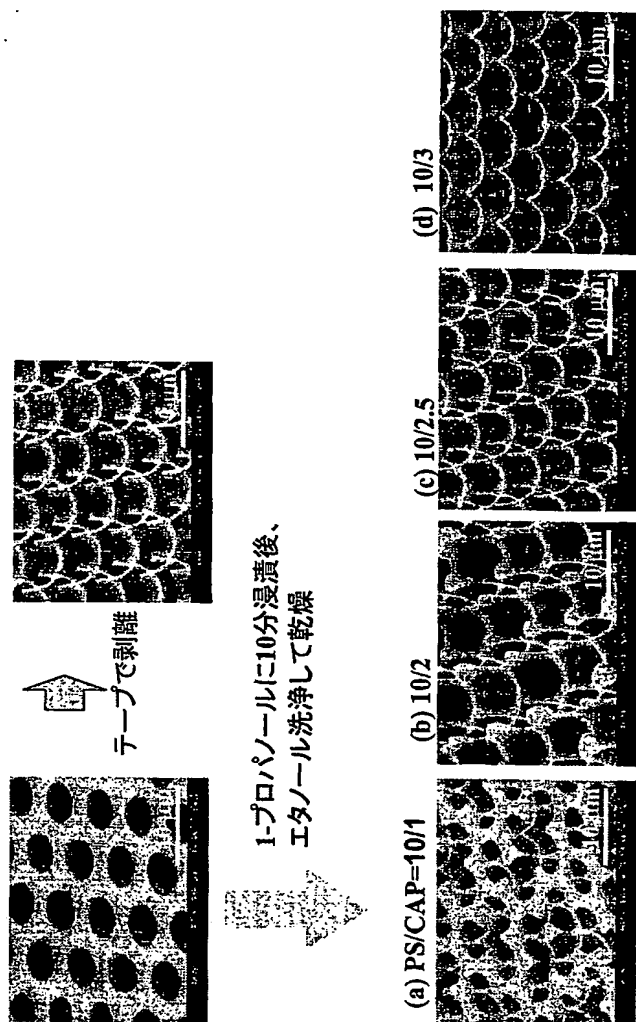
BEST AVAILABLE COPY

【図 6】



BEST AVAILABLE COPY

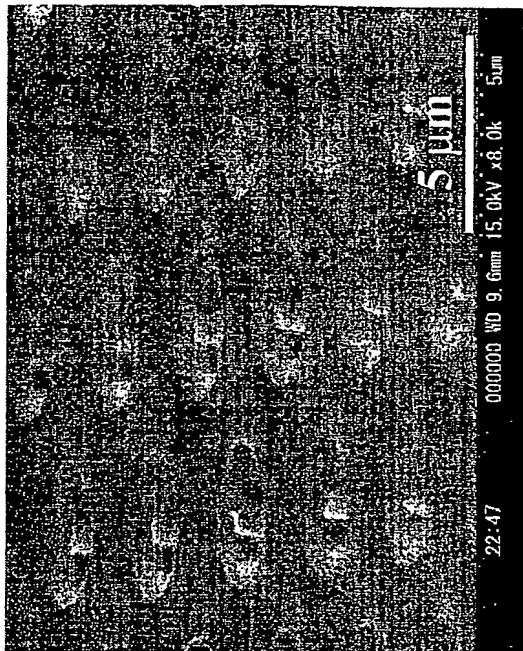
【図 7】



溶解による微細突起構造作製

BEST AVAILABLE COPY

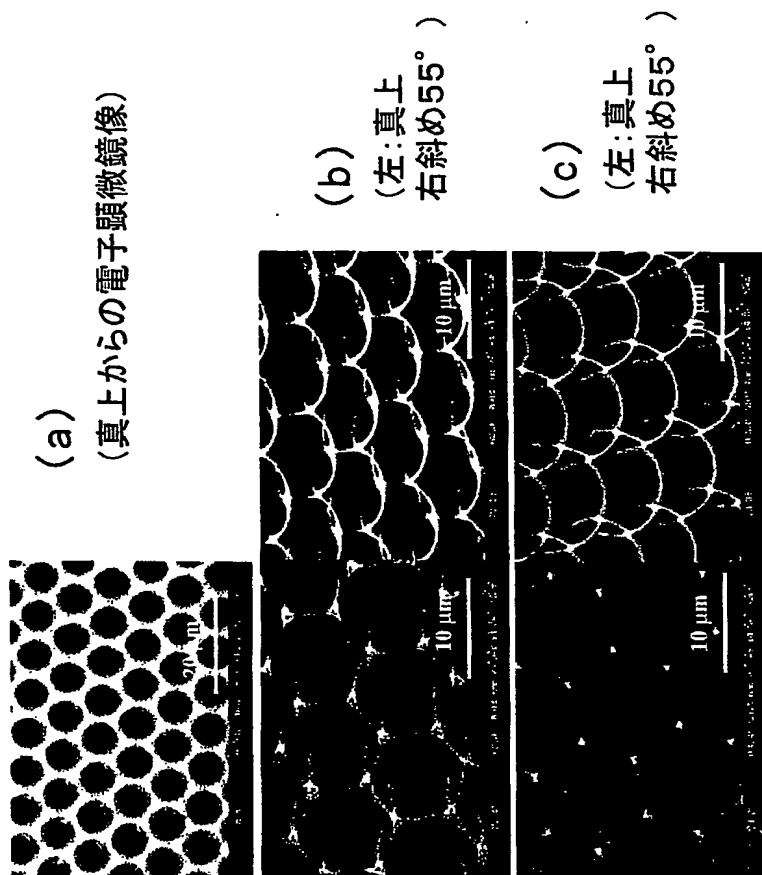
【図 8】



微細突起がハニカム表面から飛び出した構造

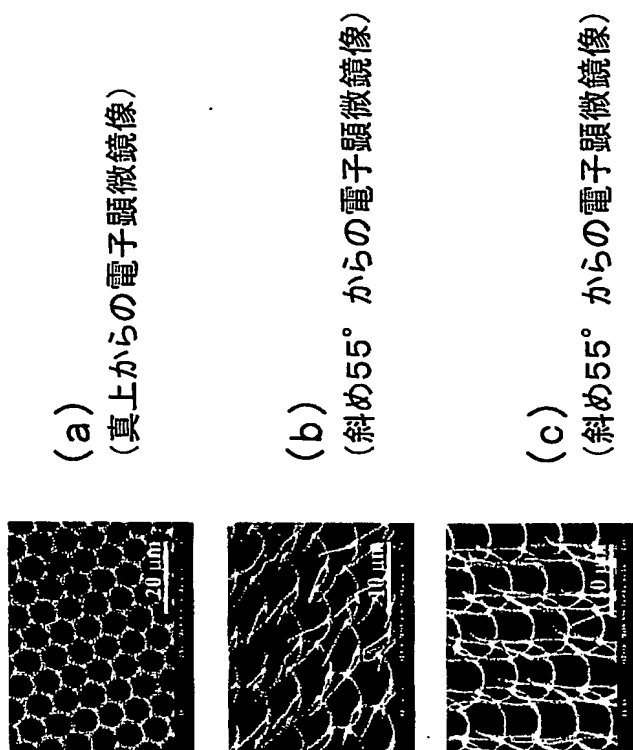
BEST AVAILABLE COPY

【図 9】



BEST AVAILABLE COPY

【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材表面に長さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、先端部分 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の微細突起が所定間隔密度に規則正しく形成されてなる、微細突起構造体薄膜を提供する。

【解決手段】 ポリマーを溶解して含む疎水性有機溶媒溶液を基板上にキャストし、湿分を含んでいる雰囲気の下で該有機溶媒を蒸発させ、該キャスト液表面の雰囲気に含まれている湿分を該キャスト液表面で微小水滴に凝縮、結露させ、該液表面又は液中に最密充填構造に分散させ、次いでこの結露し液表面又は液中に分散してなる微小水滴を蒸発させる事で水滴を鑄型とする多孔質ハニカム構造体を得、次いでこの構造体を、厚み方向あるいは厚み方向以外の任意方向に剥離することによって少なくとも二分し、これによって剥離面に規則的に配列してなる微細突起あるいは異方性微細突起を有してなる薄膜構造体を得る。

【選択図】

図 4

特願 2003-356881

出願人履歴情報

識別番号

[503360115]

1. 変更年月日

2003年10月 1日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

独立行政法人 科学技術振興機構